

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123996

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H05H 1/00
H01L 21/205
H01L 21/3065
H05H 1/46

(21)Application number : 10-295504

(71)Applicant : GOTO TOSHIO
NIPPON LASER DENSHI KK

(22)Date of filing : 16.10.1998

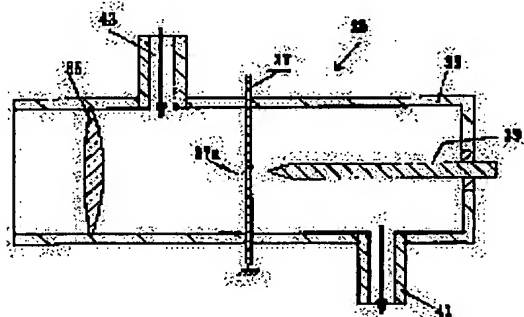
(72)Inventor : GOTO TOSHIO
KONO AKIHIRO
HORI MASARU
ITO AKIFUMI
YONEDA KATSUMI
TAKASHIMA NARITSUYO

(54) ATOMIC RADICAL MEASURING METHOD AND DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily measure atomic radical density in plasma with high accuracy and high sensitivity by making gas of specified pressure containing atoms in gas, into plasma in a micro hole of a negative electrode plate to generate atomic beams, and irradiating the atomic beams to raw material gas made into plasma.

SOLUTION: In the case of making raw material gas into plasma to form a thin film, to etch, and the like, atomic beams are irradiated to the raw material gas made into plasma, and atomic radical density in plasma is measured from the difference of atomic beam intensity before and after penetrating plasma to control plasma. In a hydrogen atomic beam generating device 25 for generating the atomic beams, a negative electrode 37 such as a copper plate with a hole with a micro inner diameter 37a bored, and a positive electrode 39 of tungsten with its tip brought close to the hole 37a are provided in a stainless case 33. A current is applied to both electrodes, and noble gas and gas of a predetermined pressure containing measured atoms are made into plasma in the hole 37a to emit light. Requested atomic beams are therefore generated and irradiated through an optical lens 35.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-123996
(P2000-123996A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 H 1/00		H 0 5 H 1/00	A 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
21/3065		H 0 5 H 1/46	A
H 0 5 H 1/46		H 0 1 L 21/302	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-295504

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年9月15日
 社団法人応用物理学会発行の「1998年(平成10年)秋季
 第59回応用物理学会学術講演会講演予稿集第1分冊」に
 発表

(71) 出願人 591074172

後藤 俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(71) 出願人 000230467

日本レーザ電子株式会社

名古屋市熱田区三本松町20番9号

(72) 発明者 後藤俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(72) 発明者 河野 明廣

名古屋市千種区千代田橋2-5-5-301

(74) 代理人 100081466

弁理士 伊藤 研一

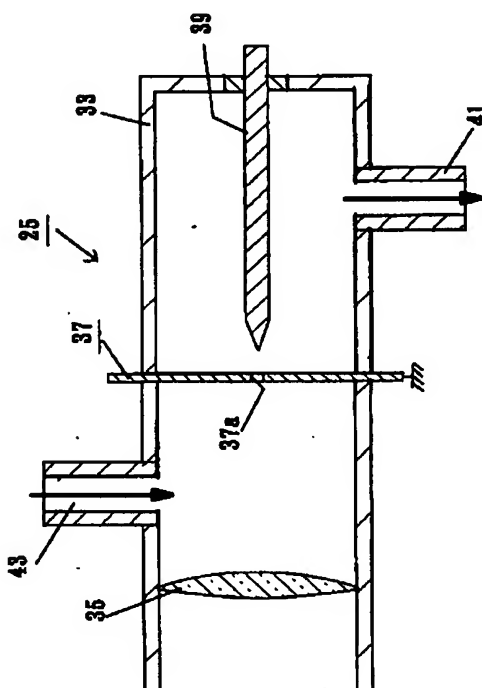
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子状ラジカル測定方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】測定される反応性プラズマ中における機能ガス原子ラジカル密度に基づいてプロセス処理を高い再現性で、高精度及びリアルタイムに制御することができる原子状ラジカル測定方法及びその装置の提供。

【解決手段】原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する。原子光発生装置の容器内に、一部に所定の内径からなる孔が形成された陰極板を設ける。容器内における少なくとも上記ガス中の被測定原子を含むガス及び希釈ガスを所定の圧力にする。陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電圧を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して発光させて所望の原子光を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する方法において、原子光発生装置は容器内に、一部に所定の径からなる孔が形成された陰極板を設け、容器内における少なくとも上記ガス中の被測定原子を含むガス及び希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して発光させることにより生成される所望原子光を得ることを特徴とする原子状ラジカル測定方法。

【請求項 2】原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する方法において、原子光発生装置は、容器内に少なくとも被測定原子を含有し、一部に所定の径からなる孔が形成された陰極板を設け、容器内における希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して陰電極孔内表面を荷電粒子でスパッタ或いは反応性スパッタさせて該陰電極孔内の原子を発光させることにより所望原子光を得ることを特徴とする原子状ラジカル測定方法。

【請求項 3】原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する装置において、原子光発生装置は容器内に設けられ、一部に所定の径からなる孔が形成された陰極板と、容器内にて先端が陰極板の孔に相対して設けられた陽電極とからなり、容器内における少なくとも上記ガス中の被測定原子を含むガス及び希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して発光させることにより生成される所望原子光を得ることを特徴とする原子状ラジカル測定装置。

【請求項 4】原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいて

てプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する装置において、原子光発生装置は、容器内に設けられ、少なくとも被測定原子を含有し、一部に所定の径からなる孔が形成された陰極板と、容器内にて先端が陰極板の孔に相対して設けられた陽電極とからなり、容器内における希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して陰電極孔内表面を荷電粒子でスパッタ或いは反応性スパッタさせて該陰電極孔内の原子を発光させることにより所望の原子光を得ることを特徴とする原子状ラジカル測定装置。

【請求項 5】請求項 1～4 において、被測定原子は水素、窒素、酸素、塩素、フッ素、ケイ素、炭素のいずれか若しくは複数の原子状ラジカル測定方法及び装置。

【請求項 6】請求項 1～4 において、希釈ガスは希ガスからなる原子状ラジカル測定方法及び装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する原子状ラジカル測定方法及び装置に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】従来、シリコン等の原子状ラジカル測定に用いられてきた原子光発生装置は、陰極に数mm程度の内径を持つ孔があり、圧力数 Torr という低圧下での放電現象により生ずる発光を利用していた。プラズマ中の原子状ラジカル測定においてはレンズ系により該発光を分光器のスリット上に結像させるが、発光面積が大きいと、孔内で生じた発光を全て分光器を入力することができなかった。このことは分光器にて検出される発光強度信号が小さいことを意味し、プラズマを透過した原子光強度の変化が小さいときには、その変化を検出することが困難であった。

【0003】即ち、原子光の輝度が小さい場合は、ラジカル原子密度の検出限界の向上が困難であった。尚、この欠点は放電パワー（電流）を大きくして該原子光発生装置の原子光強度を大きくすることにより解決し得るが、放電パワーを大きくすると、後述する自己吸収現象を生じたり、電極の消耗が激しく、装置寿命が極端に短くなる問題を有しているため、放電パワーを大きくすることは適切な方法ではない。

【0004】水素原子ラジカル測定に関して言えば、従来は原子光発生装置に電子サイクロトロン共鳴（以下、ECR）放電を用いたものがある（臼井、他：第 45 回応用物理学関係連合講演会）。この手法も発光面が数m

m以上あり、前述した通り発光を有効利用することができない。

【0005】又、放電圧力が数mTorrという低圧での放電であるため、後述する原料ガスからの解離性発光による原子光スペクトルの拡がりが生じている。又、装置的にも大がかりになって高コスト化している。

【0006】原料ガスからの解離性発光による原子光スペクトルの拡がりを水素分子を例に説明すると、水素ガスをプラズマ化し、解離発光させる場合の反応を以下に示す。

【0007】原子が高い速度のまま、

$$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ (\text{高速：発光}) + \text{H} (\text{高速}) + e^-$$
 発光すると、スペクトル幅が広がる結果、原子状ラジカル密度の検出限界が低下している。

【0008】又、原子状ラジカル密度を算出する際、原子光のスペクトル形状を仮定する必要があるが、この解離性発光による原子光スペクトルの形状近似は非常に困難で、高精度な原子状ラジカル密度の測定が困難であった。

【0009】更に、前述した原子光発生装置ではプラズマ化を支配する電子の密度が小さく（ECRプラズマの場合、電子密度は 10^{12} [cm⁻³]程度であるが、本発明による原子光発生手法では、 10^{13} [cm⁻³]以上）、原料ガスのプラズマ化が充分行われず、所望の原子光強度が小さくなっていた。そして原料ガスの解離が不十分なため、プラズマ内に原料ガス分子等における被測定原子以外の粒子が多く残留し、所望の原子光スペクトルに原料ガス分子等における被測定原子以外の粒子のスペクトルが重畳することがある。このため、原子光強度が小さいことは原子状ラジカル密度の検出限界の向上を困難にし、又原子光スペクトルと他スペクトルとの重畳は、分光器によりそれらスペクトルを分離できないため、正確なプラズマ透過前の基準原子光の強度を求めることが不可能であり、高精度な原子状ラジカル密度の測定が困難であった。

【0010】いずれにしても、現時点においてはプラズマ中における原子状ラジカルを高精度で高感度に測定する簡便な方法がなかった。

【0011】本発明は、上記した従来の欠点を解決するために発明されたものであり、その課題とする処は、プラズマ中における原子状ラジカル密度を高精度及び高感度で簡便に測定することができる原子状ラジカル測定方法及びその装置を提供することにある。

【0012】

【問題点を解決するための手段】このため請求項1は、原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中

における原子状ラジカル密度を測定する方法において、原子光発生装置は容器内に、一部に所定の内径からなる孔が形成された陰極板を設け、容器内における少なくとも上記ガス中の被測定原子を含むガス及び希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して発光させることにより生成される所望原子光を得ることを特徴とする。

【0013】請求項2は、原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する方法において、原子光発生装置は、容器内に少なくとも被測定原子を含有し、一部に所定の内径からなる孔が形成された陰極板を設け、容器内における希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して陰電極孔内表面を荷電粒子でスパッタ或いは反応性スパッタさせて該陰電極孔内の原子を発光させることにより所望原子光を得ることを特徴とする。

【0014】請求項3は、原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する装置において、原子光発生装置は容器内に設けられ、一部に所定の内径からなる孔が形成された陰極板と、容器内にて先端が陰極板の孔に相対して設けられた陽電極とからなり、容器内における少なくとも上記ガス中の被測定原子を含むガス及び希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して発光させることにより生成される所望原子光を得ることを特徴とする。

【0015】請求項4は、原料ガスをプラズマ化して被処理体に原料ガス成分の薄膜を成膜したり、被処理体をエッチング処理する際に、プラズマ化した原料ガスに対して原子光発生装置から原子光を照射し、プラズマ透過前の基準原子光の強度とプラズマを透過した原子光線の強度に基づいてプラズマ中における原子状ラジカル密度を測定する装置において、原子光発生装置は、容器内に設けられ、少なくとも被測定原子を含有し、一部に所定の内径からなる孔が形成された陰極板と、容器内にて先端が陰極板の孔に相対して設けられた陽電極とからなり、容器内における希ガスを所定の圧力にし、陰電極及び先端部が陰電極の孔に近接して設けられた陽電極に電

流を印加して陰電極の孔内にて上記ガスをプラズマ化して陰電極孔内表面を荷電粒子でスパッタ或いは反応性スパッタさせて該陰電極孔内の原子を発光させることにより所望の原子光を得ることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る原子状ラジカル測定方法及びその装置を、水素を使用した実施形態に基づいて説明する。

実施形態 1

図 1 は水素原子光発生装置の概略を示す概略断面図である。図 2 は原子光発生率と水素ガス濃度の関係を示すグラフである。図 3 及び図 4 は原子光スペクトルの形状と水素ガス濃度の関係を示す図である。図 5 は原子光の自己吸収と陰極板と陽電極に印加する電流の関係を示すグラフである。図 6 は原子状ラジカル測定方法及びその装置を高周波を使用した誘導結合型プラズマ処理装置に用いた場合の概略断面図である。図 7 はプラズマ処理装置の制御概略を示す説明図である。図 8 はプラズマ中における水素原子ラジカル密度と高周波アンテナに印加される高周波電力との関係を示すグラフである。

【0017】水素原子光発生装置 25 を記述すると、水素原子光発生装置 25 のケース 33 はステンレス等の金属製で、真空容器 3 側の内部には光学的レンズ 35 が取付けられ、該光学的レンズ 35 より外方に位置するケース 33 内には陰極板 37 が隔壁状に設けられている。該陰極板 37 は厚さが 0.5 mm 程度の銅等の金属板からなり、中心部には内径 0.1 mm 程度の孔 37a が形成されている。該陰極板 37 の厚さ及び孔 37a の内径は、装置構成等により放電条件が異なるため、所望する原子スペクトルが得られるように各サイズを設定すればよい。

【0018】尚、後述するように陰極板 37 の両側には発光ガス排気口 41 及び発光ガス導入口 43 が夫々設けられているため、陰極板 37 を中心とする左右室内にて圧力差が生じて変形するおそれがある。このため、陰極板 37 としては厚手状の金属板を使用するのが望ましいが、この場合にあっては孔 37a 箇所をテーパ状に形成して厚さ方向の中間部を薄手状化し、孔 37a の軸線幅を上記した所望する原子光スペクトルが得られるサイズにすればよい。

【0019】陰極板 37 より外側に位置するケース 33 の中心部には陽電極 39 が、電氣的絶縁状態で、かつその先端が陰極板 37 の孔 37a 中心に近接して取付けられている。該陽電極 39 は直径が孔 37a と同程度で、タングステン (W) 等の金属線ワイヤからなる。

【0020】陰極板 37 より陽電極 39 側のケース 33 には発光ガス排気口 41 が、又陰極板 37 より光学的レンズ 35 側のケース 33 には発光ガス導入口 43 が夫々設けられ、発光ガス導入口 43 から水素ガス及びヘリウムガスの混合ガスを導入しながら発光ガス排気口 41 か

らケース 33 内を排気してケース 33 内を所定の圧力に設定する。ケース 33 内の圧力は、以下に示すような条件により設定されるものであり、該圧力範囲で要求される水素原子光を得ることができる。

【0021】

水素原子発光寿命 > 水素原子平均衝突時間

水素原子ドップラー幅 > 水素原子ローレンツ幅

【0022】上段の式は、容器内圧力の下限を規定するもので解離性発光による原子光スペクトルの広がりが生じない条件である。解離性発光による原子光スペクトルの広がり原因は、高速な原子が発光するために生ずる現象であり、高速な原子が発光するまでの時間（水素原子発光寿命）よりも、高速な原子が他粒子と衝突し、減速するまでの時間（水素原子平均衝突時間）が小さくなるように容器内圧力を設定すればよいことを意味している。

【0001】下段の式は、容器内圧力の上限を規定するものである。通常、プラズマ中の原子光スペクトルの広がりには該原子の熱運動による広がり（ドップラー幅）を持つが、前述した解離性発光の影響が生じない圧力においては、高圧のために生ずる原子光スペクトルの広がり（ローレンツ幅）が生じてくる。従ってローレンツ幅がドップラー幅を超えない容器内圧力に設定すればよいことを意味している。又、容器内の圧力設定方法としては、所定のガスを導入しながら排気して陰電極を境界に陽電極側と非陽電極側に以下に示す圧力差を設けて所定の圧力に設定するのが望ましいが、

陽電極側圧力 < 非陽電極側圧力

該ガスを導入しながら排気して陰電極を境界に陽電極側と非陽電極側とをほぼ等しい所定の圧力にして設定又は所定の圧力に封じ切って上記圧力差を設けた場合と大差のない所望するスペクトルが得られた。

【0023】混合ガスは水素ガスに希釈ガスとしてヘリウムガス (He) を混入して水素ガス濃度を希釈する。尚、希釈ガスとしては、ヘリウムのように質量が水素原子と大差のないガスが望ましいが、これ以外にも例えばアルゴン等の希ガスであってもよい。又、水素ガスの代わりに水素原子を含有したガスであってもよい。

【0024】そして陰極板 37 及び陽電極 39 間に所定電圧を印加すると、孔 37a 内の水素ガスをプラズマ化して波長 121.6 nm の水素原子光を発光させる。

【0025】小さな容積の孔 37a 内でガスをプラズマ化することは、従来の手法と比べ、プラズマ化を支配する電子が集中して電子密度が増え、ガスの解離が進む。このため、ガス分子の発光が減少し、所望する原子光の発光が増加する。これは入力した電子が所望する原子光の発光に有効に使われ、従来の手法に比べ、原子光の発光が増加することを意味する。又、上記した圧力範囲にて孔 37a 内でプラズマ化を行うには、孔 37a の内径が微小であることが必要である。そして発光面が微小で

10

20

30

40

50

あり、所望する原子光の輝度が大きく、吸収分光光源としては最適である。これは、高感度な原子状ラジカル密度測定を可能にすることを意味している。

【0026】図2は混合ガスの水素ガス濃度を変化させたときの水素原子光強度と重畳する水素分子の発光の比率である。水素ガス濃度を約0.4%以下にすることで水素分子発光の影響の少ない良好な水素原子光スペクトルが得られる。

【0027】図3及び図4は水素ガス濃度20%と0.4%の場合の水素原子光スペクトルであるが、水素ガス濃度を0.4%にすることで水素ガス濃度20%でみられる水素原子光スペクトルと水素分子光スペクトルとの重畳をなくすことができ、測定に使用する原子光スペクトルのみを得ることができた。これは高精度で高感度な原子状ラジカル密度測定が可能であることを意味している。

【0028】該原子光発生方法及び装置には、自己吸収現象（所望する原子光スペクトルの形状を乱す現象）が生ずることがあり、高精度で高感度な原子状ラジカル密度測定を困難にする。原子光発生においては、水素ガス濃度を低くしたり、例えばヘリウム等の希ガスで水素ガスを希釈したり、陰極板と陽電極に印加する電流を小さくすることで自己吸収現象を低減できる。水素濃度を低くしたり、印加する電流を小さくすることで所望する原子光の強度が小さくなるが、原子状ラジカル密度計測においては充分な強度であった。

【0029】図5は陰極板と陽電極に印加する電流を小さくすることで自己吸収現象を低減できたことを示している。以下、原子状ラジカル測定方法及びその装置を高周波を使用した誘導結合型プラズマ処理装置に用いた場合について図6及び図7に基づいて説明する。尚、ここでは、本発明をプラズマに用いた場合を示すが、プラズマに限らず、熱解離等で得られる原子状ラジカルが存在する対象であってもよい。

【0030】成膜処理或いはエッチング処理に使用するプロセス処理装置としてのプラズマ処理装置1を構成する真空容器3の上部には石英管製の放電室5が設けられ、該放電室5の周囲には高周波電源7に接続された高周波アンテナ9が設けられている。この高周波アンテナ9は高周波電源7から印加される高周波電力により放電室5及び真空容器3内にプラズマを生成させる。

【0031】上記した高周波としてはRF帯域（13.56MHz）、VHF帯域（100MHz）或いはUHF帯域（500MHz）の何れであってもよく、又本発明はマイクロ波（2.45GHz）或いは直流電力或いは熱によりプラズマを生成してもよい。

【0032】真空容器3の上部には混合ガスの導入口13が設けられている。導入される混合ガスとしては、被処理体17をSiO₂/Si選択エッチングする場合にはフルオロカーボンガスに水素を含有したガスを添加し

た混合ガス、又非結晶シリコン薄膜、微結晶シリコン薄膜及び多結晶シリコン薄膜を成膜する場合にはシリコン原子を含有したガスと水素原子を含有したガスの混合ガス、更にダイヤモンド薄膜を成膜する場合には炭素原子を含有したガスと水素を含有した混合ガスを使用する。

【0033】真空容器3内には電極としての載置台15が設けられ、該載置台15上には半導体ウェハーやLCD用ガラス基板等の被処理体17が、必要に応じて静電チャック19等の保持部材を介して載置される。尚、載置台15には液体窒素等の冷媒を循環させて冷却する冷却手段或いは加熱ヒーター（何れも図示せず）が必要に応じて設けられ、被処理体17を所望の温度に調整する。

【0034】載置台15にはバイアス電源21が接続され、該バイアス電源21は任意のパルス幅のバイアス電圧を載置台15に印加してマイナスのバイアスを生じさせている。又、載置台15には真空排気装置（図示せず）に拡張された排気管23が設けられ、導入口13から原料ガスを導入しながら排気管23から真空容器3内を排気して真空容器3及び放電室5内を所定のガス圧に保っている。

【0035】真空容器3の側壁には、水素原子光発生装置25及び水素原子光発生装置25から出射されて真空容器3内のプラズマ中を通過した水素原子光を検出する水素原子光検出装置27が相対して設けられている。水素原子光検出装置27としては、真空紫外分光器を用いてもよいし、所望する原子光のみを検出する検出器を用いてもよい。

【0036】これら水素原子光発生装置25及び水素原子光検出装置27と基準原子光検出装置29は水素原子光発生装置25から出射される水素原子光強度とプラズマ中を透過して水素原子光検出装置27に受光される水素原子光強度に基づいてプラズマ中における水素ラジカル密度（濃度）を測定する。そして水素原子光検出装置27により計測されたプラズマ中における水素ラジカル密度に関する測定データを制御手段31へ転送し、制御手段31はこの測定データに基づいて高周波アンテナ9に印加される高周波電力等の放電パラメータ（他にガス流量、容器内圧力等）、載置台15に印加されるバイアス電圧を夫々制御してプラズマ中における水素原子ラジカル密度を均一化させる。

【0037】尚、水素原子光発生装置25及び水素原子光検出装置27の配置位置は水素原子光が被処理体17の反応面直上、例えば10mm上方を通過する位置が好ましい。又、水素原子光発生装置25及び水素原子光検出装置27は真空容器3の側壁に設けられた窓又はレンズを介して配置してもよい。この場合、水素原子光は真空紫外領域であるため、材質としてはフッ化リチウム（LiF）又はフッ化マグネシウム（MgF₂）が適している。

【0038】一方、水素原子光発生装置25の前面にはチョッパー45及び半透鏡47が夫々設けられ、チョッパー45は水素原子光発生装置25から水素原子光検出装置27に向かって出射される水素原子光をON-OFFさせる。この際、該原子光のON-OFFはチョッパーを用いず、該原子光発生装置に印加する電圧をON-OFFして該原子光をON-OFFしてもよい。又、半透鏡47は水素原子光検出装置27から出射された水素原子光の一部を、水素原子光発生装置25と真空容器3に至る途中に設けられた基準原子光検出装置29へ入射して水素原子光発生装置25から出射される水素原子光の基準原子光強度を測定する。

【0039】水素原子光発生装置25に相対して設けられた水素原子光検出装置27の前面には光学的レンズ51が設けられ、該光学的レンズ51により水素原子光発生装置25から出射されて放電室5と載置台15の間に発生したプラズマ中を透過した水素原子光を分光器(図示せず)のスリット幅に応じたスポット光に収束させる。そして水素原子光検出装置27は放電室5及び載置台15間に発生するプラズマ中を透過した水素原子光強度を検出する。尚、上記光学的レンズ35及び光学的レンズ51としては水素原子光が真空紫外領域であるため、材質としてはフッ化リチウム(LiF)又はフッ化マグネシウム(MgF₂)が適している。

【0040】次に、上記のように構成されたプラズマ処理装置1による処理方法を説明する。先ず、被処理体17にシリコン薄膜を成膜するプロセス処理においては、排気管23から真空容器3内の空気を排出しながら導入口13からシリコン原子を含有したガス、例えばシランガス(SiH₄)と水素ガスを混合した原料ガスを導入して真空容器3内を所定の圧力にした状態で高周波アンテナ9に高周波電力を印加して高周波電界により混合ガスを反応性プラズマ化させる。これにより該反応性プラズマ中のシリコン原子を被処理体17上に堆積させてシリコン薄膜を成膜させる。又、被処理体17をエッチングするプロセス処理においては、導入口13からフルオロカーボンガス等と水素ガスを混合した原料ガスを導入して上記と同様に反応性プラズマ化させた状態で載置台15にバイアス電圧を印加すると、反応性プラズマ中から陽イオンを飛び出させて被処理体17に衝突させることにより被処理体17をエッチング処理する。尚、エッチングにはラジカル種も関与する。

【0041】上記したようなエッチング処理及び成膜処理時においては混合ガス中の水素ガスはプラズマ中においてラジカル化してエッチング処理及び成膜処理に大きく寄与している。このため、上記処理時においては、プラズマ中における水素原子ラジカル密度を測定し、この測定結果により高周波アンテナ9に印加される高周波電力等の放電パラメータ(他にガス流量、容器内圧力等)を制御したり、載置台15に印加されるバイアス電圧を

制御したり、更に原子ラジカル源(図示せず)により水素原子ラジカルを真空容器3内に注入することにより反応性プラズマ中の水素原子ラジカル密度を制御することにより成膜される薄膜の厚さを調整したり、エッチングの選択比、加工精度を調整することができる。

【0042】このため、本実施形態は水素原子光発生装置25から水素原子光を、真空容器3内のプラズマ中に透過し、プラズマ中における水素原子ラジカルによる水素原子光の吸収量により水素原子ラジカル密度を測定する。

【0043】プラズマ中の水素原子ラジカル密度は以下のように測定する。即ち、先ず、高周波アンテナ9に高周波電力が印加されていない、従ってプラズマが発生していない状態で、水素原子光発生装置25からの水素原子光を半透鏡47により2つに分けて水素原子光検出装置27及び基準原子光検出装置29に夫々入射させて強度を測定し、その強度比 $I_o / I_r = a$ を求める。次に、高周波アンテナ9に高周波電力を印加してプラズマを発生させた状態で、先ず、チョッパー45を閉じた状態で該プラズマ中の水素原子が発光する水素原子光の強度 I_r を水素原子光検出装置27により測定する。次に、チョッパー45を開いてプラズマ中の水素原子が発光する強度 I_r と水素原子光発生装置25から出射され、プラズマ中で一部が吸収された水素原子光の強度 I_o との和である強度 I_s を測定する。

【0044】そして強度 I_r 及び I_s を測定する間中、常に基準原子光検出装置29により水素原子光発生装置25から出射される水素原子光の強度 I_r を測定し、該強度 I_r と上記の式 $I_o / I_r = a$ で求められた強度比 a とにより水素原子光発生装置25から出射され、プラズマ中の水素原子ラジカルに吸収されない場合に水素原子光検出装置27に入射される強度 I_o 、従って $I_o = a \cdot I_r$ を求め、この強度 I_o をプラズマ中の水素原子ラジカルによる吸収量を測定する基準強度とする。そして上記の各強度から式 $(I_s - I_r) / I_o$ 、従って式 I_o / I_r からプラズマ中の水素原子ラジカルによる水素原子光の吸収量を測定して水素原子ラジカル密度を測定する。

【0045】図8は前述の方法にて測定したプラズマ中における水素原子光の吸収率から求めた水素ラジカル密度と高周波アンテナに印加される高周波電力との関係を示し、高周波電力を多くすることによりプラズマ中における水素原子ラジカルを高密度化することができる。

【0046】陰極板に水素を含有した水素吸蔵合金を使用した場合も、高輝度で自己吸収のない所望する水素原子光が得られた。該原子光発生装置を用いてプラズマ中における水素原子光の吸収率から求めた水素ラジカル密度と高周波アンテナに印加される高周波電力との関係は、図8と同様の結果が得られた。

【0047】又、測定に使用する波長近辺では原料ガス

分子等の電離吸収が生じる可能性があるが、この場合、該波長近辺でブロードな発光を持つ光源にて電離吸収率を測定し、前述の水素原子光により測定した吸収率から該吸収率を差し引けばよい。ここで、ブロードな発光を持つ光源としては、水素原子光発生装置に希ガスをマイクロ波放電する等の手法で得られるが、それらの内、適したものをを用いればよい。

【0048】尚、高周波アンテナ9に印加される高周波電力等の放電パラメータ（他にガス流量、容器内圧力等）や載置台15に印加されるバイアス電圧をフィードバック制御するため、水素原子ラジカル密度の基準値は、被処理体の種類、プロセスの種類、プロセス条件等によって大きく異なるため、これらの条件に応じてその都度設定することが望ましい。

【0049】即ち、プラズマ中における水素原子ラジカル密度をリアルタイムで計測し、その密度がほぼ一定となるように高周波電力等の放電パラメータ（他にガス流量、容器内圧力等）やバイアス電圧を制御することにより成膜される薄膜の厚さをほぼ均一にさせたり、水素原子ラジカルをほぼ一定にしてエッチング処理における選択比、加工精度を良好にすることができ、プロセスの信頼性を向上させることができる。

【0050】そこで上記測定方法にてプラズマ中の水素原子ラジカル密度をリアルタイムで測定しつつ、高周波電力を制御したところ、水素原子ラジカル密度を一定に保つことができた。

【0051】このようにエッチングや薄膜形成に重要な反応性プラズマ中の水素原子ラジカル密度を水素原子光によりリアルタイムに測定し、その測定結果に基づいて高周波アンテナ9に印加される高周波電力や載置台15に印加されるバイアス電圧をフィードバック制御することによりプラズマ中の水素原子ラジカル密度を高精度に制御して再現性に優れた高精度エッチング及び薄膜形成を可能にしている。

【0052】尚、水素原子ラジカル密度を測定する方法としては、高周波アンテナ9に印加される高周波電力を所望のデューティにパルス変調し、該パルスがLOW（オフ）で非プラズマ状態のとき、水素原子光発生装置25から出射されて水素原子光検出装置27に入射される水素原子光強度を計測し、又該パルスがHIGH（オン）でプラズマ状態のとき、水素原子光検出装置27に入射される水素原子光強度を測定してプラズマ中の水素原子ラジカルの水素原子光吸収量を演算する処理を繰り返して測定すればよい。これにより水素原子光発生装置25から出射される水素原子光の出射強度が不安定であっても、水素原子ラジカルによる水素原子光の吸収量を高精度で、かつ安定的に測定することができる。

【0053】又、上記したオン、オフは、例えば周期100m秒においてオン50m秒、オフ50m秒程度でパルス変調放電を行っている。この場合においても、水素

原子光発生装置25の前段にチョッパ45を設け、チョッパ出力をトリガーにして信号を演算してもよい。

【0054】更に、水素原子光発生装置25から出射される水素原子光の発生直後の光をチョッパ45によりオン・オフ変調し、この変調した光を出射してプラズマ中を透過した光をチョッパ45の周期に同期させて位相検波或いはこれをトリガーとして演算してもよい。

【0055】実施形態2

本実施形態は、原子光発生装置を使用して実施形態1におけるプラズマ処理装置1に原料ガスとして窒素ガスを導入してプロセス処理する際の窒素原子ラジカルを測定する方法及び装置に関する。

【0056】この場合、原子光発生装置は、水素原子光発生装置25と同種の原子光発生装置に窒素を含有したガスと希ガスの混合ガスを導入して窒素原子光を発生させてプラズマ中の窒素原子ラジカルを測定する。

【0057】原子光発生装置に窒素ガスとネオンを水素の場合と同様に導入しながら排気して陰極板を境界に陽電極側と非陽電極側に圧力差を設けて所定の圧力に設定し、陰極板と陽電極に電流を印加したところ、所望する高輝度で自己吸収のない窒素原子光スペクトル（例えば波長120nm）を得た。希ガスとしては、ネオンのように質量が窒素源と大差のないガスが望ましいが、これ以外の希ガスであってもよい。容器内圧力の設定は、水素原子の場合と同様に、所定のガスを導入しながら排気して陰極板を境に陽電極側と非陽電極側とをほぼ等しい圧力に設定或いは所定の圧力に封じ切っても上記圧力差を設けた場合と大差のない所望するスペクトルが得られた。又、陰極板に窒素原子を含有した導電性材料を使用してもよい。

【0058】原子光発生装置を用いることで窒化膜成膜プラズマ（電子サイクロトロン共鳴SiH₄、N₂混合ガスプラズマ）中の窒素原子ラジカル密度を測定できた。

【0059】又、原子光発生装置を用いることで、例えばシリコン酸化膜成膜プラズマ（誘導結合型酸素プラズマ、基板はシリコンウェハ）中の酸素原子ラジカル密度、アルミニウムエッチングプラズマ（誘導結合型塩素プラズマ、基板はアルミニウム）中の塩素原子ラジカル密度、シリコン系薄膜成膜プラズマ（誘導結合型シラン、水素混合ガスプラズマ）中のケイ素原子ラジカル密度及びダイヤモンド成膜プラズマ（誘導結合型メタン、水素混合ガスプラズマ）中の炭素原子ラジカル密度の測定が原理的に充分可能であることはいうまでもない。

【0060】その際、原子光発生装置に、酸素原子ラジカル密度の測定の場合は酸素を含有したガスと希ガス、例えば酸素ガスとネオンの混合ガス、塩素原子ラジカル密度の測定の場合には塩素を含有したガスと希ガス、例えば塩素ガスとアルゴンの混合ガス、ケイ素原子ラジカル密度の測定の場合にはケイ素を含有したガスと希ガ

ス、例えばシランガスとアルゴンの混合ガス及び炭素原子ラジカル密度測定の場合には炭素を含有したガスと希ガス、例えばメタンガスとネオンの混合ガスを導入し、陰極板と陽電極に電流を印加することで、それぞれの原子状ラジカルの測定に使用可能な所望する高輝度で自己吸収のない原子光スペクトル、例えば酸素原子光は波長 130 nm、塩素原子光は波長 135 nm、ケイ素原子光は波長 252 nm 及び炭素原子光は波長 297 nm が得られる。又、陰極板に上記被測定原子を含有した導電性材料を用いてもよい。

【0061】更に、巻思考発生装置にフッ素ガスを含有したガスと希ガス、例えばフルオロカーボンガスとネオンの混合ガスを導入し、陰極板と陽電極に電流を印加することで所望する高輝度で自己吸収のないフッ素原子光（例えば、波長 95 nm）が得られた。又、陰極板にフッ素原子を含有した導電性材料を用いてもよい。

【0062】尚、フッ素原子光（波長 95 nm）は前述した原子光と異なり、光学的窓として透過可能な材質がない。この場合にあっては、光学的窓の代わりにキャピラリプレート（SiO₂ 製、キャピラリー孔径 10 μm、開口率 50%）を用い、更に原子光発生装置及び原子光検出装置と真空容器を差動排気することによりこれらの間で様々な粒子の流入・流出を防止できる。

【0063】上記方法及び装置において、SiO₂/Si 選択エッチングプラズマ（誘導結合型フルオロカーボン、水素混合ガスプラズマ）中のフッ素原子ラジカル密度の測定が可能であった。

【0064】従って原子光発生装置に所望の被測定原子を含有したガスと希ガス若しくは所望する原子を含有する陰極板を使用することで、ほぼすべての原子状ラジカルを測定することができる。

【0065】実施形態 3

本実施形態は、実施形態 1 の原子光発生装置を使用してプラズマ中の複数の原子状ラジカルを同時測定した例を示す。

【0066】この場合、原子光発生装置は水素原子光発生装置 25 と同種の原子光発生装置に複数の原子を含有したガスと希ガスを導入して同時に複数の所望する原子光を得る。例えば原子光発生装置に NH₃ ガスとヘリウムガスを導入して、例えば圧力 660 Torr、NH₃ 濃度 0.5%、陰極板と陽電極との間に例えば 10 mA の電流を印加したところ、所望する高輝度で自己吸収のない水素原子光スペクトル（例えば波長 122 nm）及び窒素原子光スペクトル（例えば波長 120 nm）が得られた。

【0067】複数の原子状ラジカル測定方法及び装置について高周波を使用した誘導結合型プラズマ処理装置に用いた場合を図 9 に従って説明する。

【0068】基本構成及びプラズマの生成法等は図 6 に示す例と同様である。原子光発生装置 25 から出射され

た 2 種の原子光（例えば窒素と水素）を、半透鏡 470・471 により一部を基準原子光検出装置 290・291 に入射して原子光発生装置 25 から出射される 2 種の原子光の一方（例えば窒素原子光）を基準原子光検出装置 290 にて、又他方の原子光（水素原子光）を基準原子光検出装置 291 にて測定する。

【0069】プラズマを透過した 2 種の原子光は、半透鏡 510 により一部を原子光検出装置 271 に、半透鏡 510 を透過した原子光は原子光検出装置 270 に入射し、一方の原子光（例えば窒素原子光）を原子光検出装置 270 にて、又他方の原子光（水素原子光）を原子光検出装置 271 にてそれぞれ測定する。

【0070】尚、半透鏡 470、471、510 としては原子光が真空紫外領域の場合には材質としてフッ化リチウム（LiF）又はフッ化マグネシウム（MgF₂）が適しており、紫外領域の場合には SiO₂ が適している。

【0071】それぞれの原子光（例えば窒素と水素の吸収量を測定することで、それぞれの原子ラジカル密度を同時測定できるが、その方法は実施形態 1 と同様である。尚、上記にて 2 種の原子ラジカルの同時測定を説明したが、複数の原子状ラジカルを同時測定する場合には、該当するだけの半透鏡と原子光検出装置を使用すればよい。又、適宜、原子光検出装置に CCD アレイ等を使用したマルチチャンネル型の分光器（複数の波長の強度を同時測定可能）を用いてもよい。こり場合、装置構成は図 6 と同様に 1 台の原子光検出装置及び基準原子光検出装置で対応できる。

【0072】上記方法及び装置にてシリコン窒化膜成膜プラズマ（電子サイクロトロン共鳴 SiH₄、N₂ 混合ガスプラズマ）中の窒素原子ラジカル及び水素原子ラジカル密度を同時測定することができた。

【0073】又、陰極板に複数の被測定原子を含有した導電性材料を使用した例を説明する。

【0074】原子光発生装置に、水素化アモルファスシリコン製の陰極板を設置し、アルゴンを導入しながら所定の圧力（例えば 600 Torr）に設定し、陰極板と陽電極に電流（例えば 10 mA）を印加すると、陰極板の孔内にプラズマが生じる。該陰極板孔内にて荷電粒子（例えばアルゴンイオン）が孔内表面をスパッタし、水素原子及びケイ素原子をプラズマ内に生じさせ、両原子を発光させることで所望する両原子光スペクトルが得られる。又、所望する複数の原子光スペクトルの強度比

（該原子光発生装置の場合は水素とケイ素の 2 つの原子光スペクトル強度比）は、適宜、陰極板の材料の組成比（該原子光発生装置の場合は水素化アモルファス中の水素とケイ素の組成比）を変化させることにより可変することが可能であった。

【0075】上記原子光発生装置にて所望する高輝度で自己吸収のない水素原子光（例えば波長 122 nm）及

10

20

30

40

50

びケイ素原子光（例えば波長 252 nm）が得られた。該原子光発生装置を使用してシリコン系薄膜成膜プラズマ（誘導結合型シラン、水素混合ガスプラズマ）中の水素原子ラジカル及びケイ素原子ラジカル密度の同時測定が可能であった。

【0076】

【発明の効果】本発明は、測定される反応性プラズマ中の原子ラジカル密度を高精度及び高感度で簡便に測定できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】水素原子光発生装置の概略を示す概略断面図である。

【図 2】原子光発生率と水素ガス濃度の関係を示すグラフである。

【図 3】原子光スペクトルの形状と水素ガス濃度の関係を示す図である。

【図 4】原子光スペクトルの形状と水素ガス濃度の関係を示す図である。

10

* 【図 5】原子光の自己吸収と陰極板と陽電極に印加する電流の関係を示すグラフである。

【図 6】原子状ラジカル測定方法及びその装置を高周波を使用した誘導結合型プラズマ処理装置に用いた場合の概略断面図である。

【図 7】プラズマ処理装置の制御概略を示す説明図である。

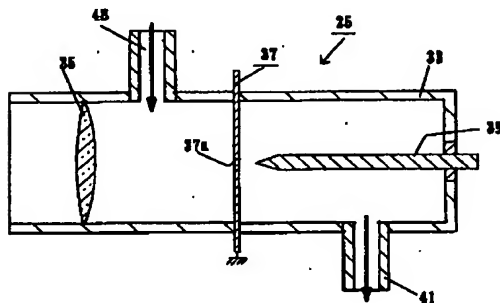
【図 8】プラズマ中における水素原子ラジカル密度と高周波アンテナに印加される高周波電力との関係を示すグラフである。

【図 9】原子状ラジカル測定方法及びその装置を高周波を使用した誘導結合型プラズマ処理装置に用いた場合の概略断面図である。

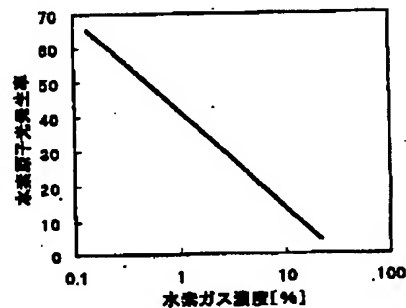
【符号の説明】

17—被処理体、25—水素原子光発生装置、29—基準原子光検出装置、33—ケース、37—陰電極、37a—孔、39—陽電極、41—発光ガス排気口、43—発光ガス導入口

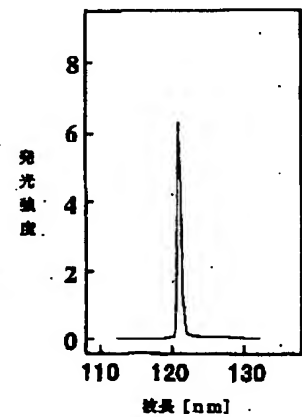
【図 1】



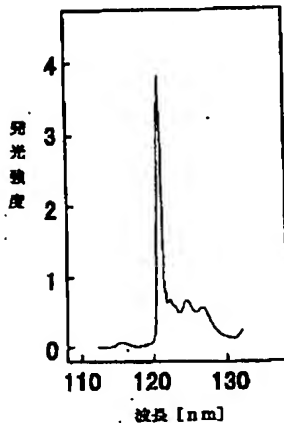
【図 2】



【図 3】

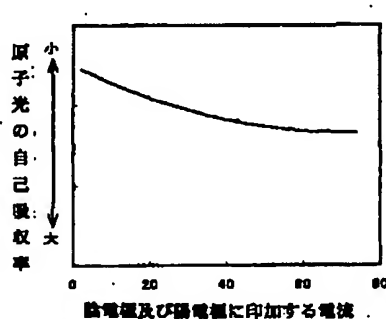


【図 4】

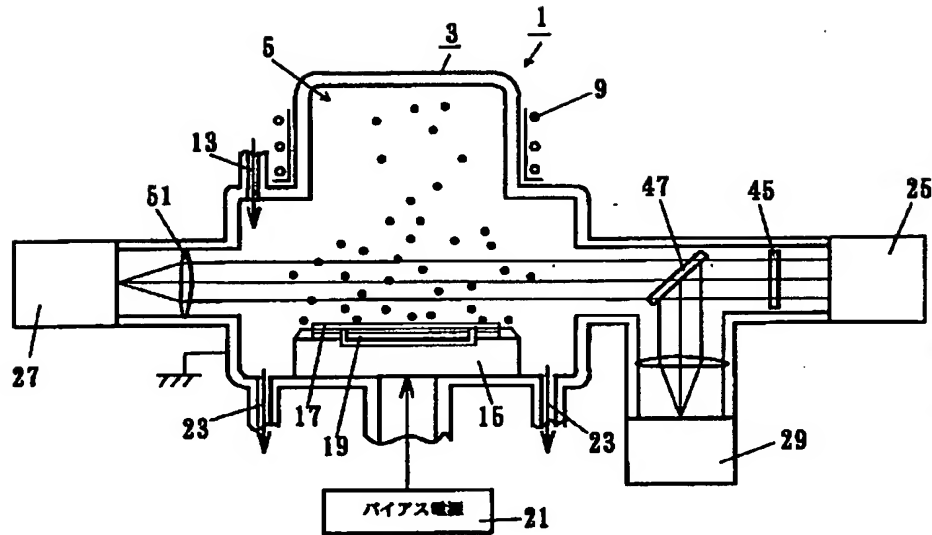


水素ガス濃度 [20%]

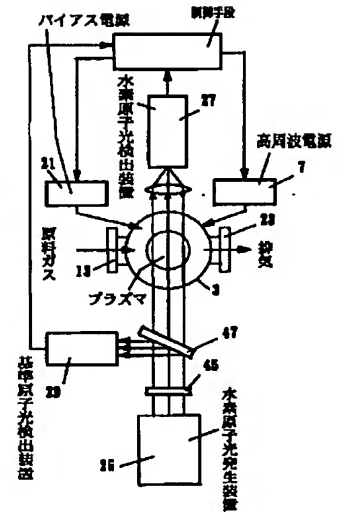
【図 5】



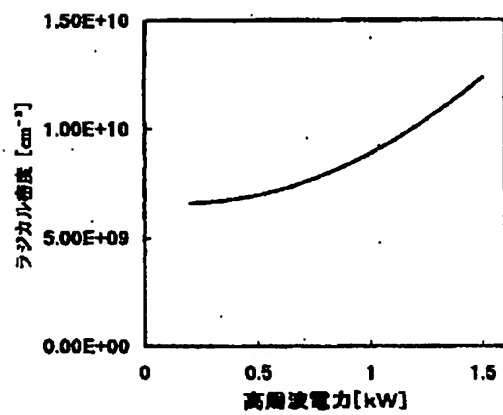
【図6】



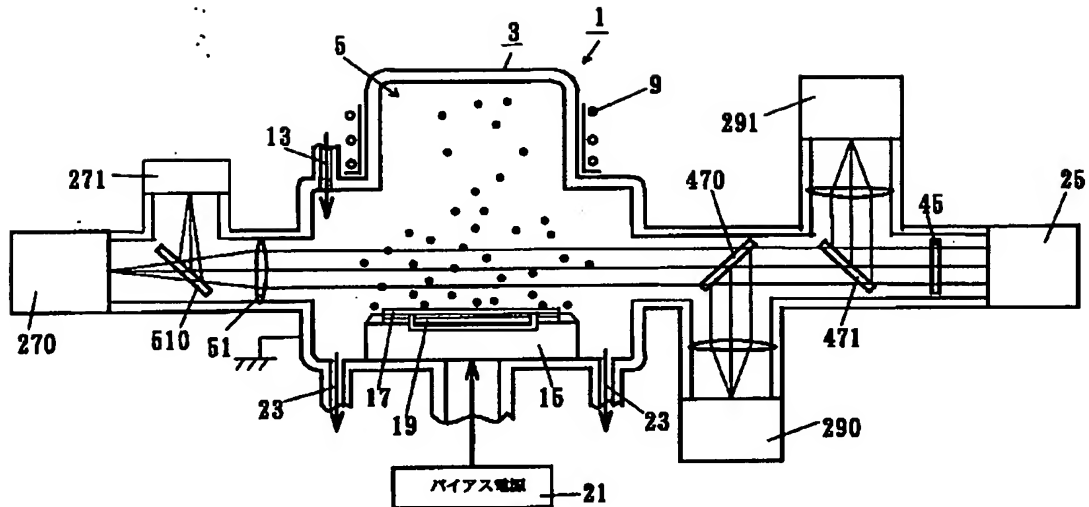
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 堀 勝
愛知県日進市折戸町藤塚105-33

(72)発明者 伊藤 昌文
名古屋市天白区梅ヶ丘3-1802 ニューコ
ーポ植田 I I 305

(72)発明者 米田 勝實
名古屋市熱田区三本松町20番9号 日本レ
ーザ電子株式会社内

(72)発明者 高島 成剛
名古屋市熱田区三本松町20番9号 日本レ
ーザ電子株式会社内

Fターム(参考) 5F004 AA16 BA14 BA20 BB11 BB13
BB14 BB18 BB22 BB25 BB26
CB02 DA00 DA01 DA02 DA03
DA06 DA07 DA08 DA09 DA10
DA24 DB03

5F045 AA08 AA10 AB03 AB07 AB32
AB33 AC01 AC15 AC16 AC17
AF08 DP01 DP02 DP03 DQ10
EH02 EH09 EH11 EH17 EJ01
EJ02 EJ03 EJ09 EK01 EM05
GB08

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第1区分
【発行日】平成13年11月2日(2001.11.2)

【公開番号】特開2000-123996(P2000-123996A)
【公開日】平成12年4月28日(2000.4.28)
【年通号数】公開特許公報12-1240
【出願番号】特願平10-295504
【国際特許分類第7版】

H05H 1/00
H01L 21/205
21/3065
H05H 1/46

【F I】

H05H	1/00	A
H01L	21/205	
H05H	1/46	A
H01L	21/302	A

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月7日(2001.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】そして陰極板37及び陽電極39間に所定電圧を印加すると、孔37a内の水素ガスをプラズマ化して波長121.6nmの水素原子光を発光させる。